

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-105576

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl. C22C 23/00  
 B32B 15/01  
 // C01B 3/00  
 C23C 14/14  
 H01M 4/38

(21)Application number : 2000-298091

(71)Applicant : UNIV HIROSHIMA  
 HIROSHIMA PREF GOV  
 MAZDA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 29.09.2000

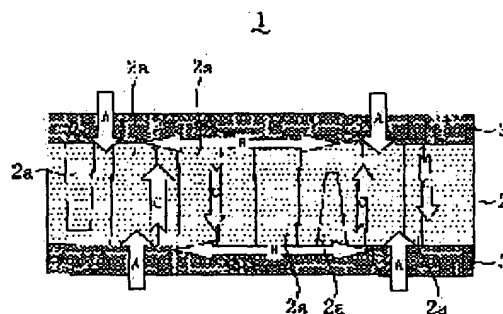
(72)Inventor : FUJII HIRONOBU  
 ORIMO SHINICHI  
 HIGUCHI KOICHI  
 TOIYAMA KIYOKAZU  
 KAJIOKA HIDE  
 HONDA MASAhide  
 YAMAMOTO KENICHI  
 TAKATO MASARU  
 SUMITA HIROSUKE  
 TANIOKA SHINICHI

## (54) HYDROGEN OCCLUDING LAMINATED STRUCTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen occluding laminated structure whose hydrogen discharging temperature is low while holding a high amount of hydrogen to be occluded.

SOLUTION: This hydrogen occluding laminated structure 1 is provided with a hydrogen occluding layer 2 composed of Mg or an Mg based hydrogen occluding alloy whose structure is made into the nano one and a pair of hydrogen transferring layers 3, 3 laminated on both surfaces of the hydrogen occluding layer 2 so as to hold the same, respectively giving catalytic effect capable of dissociating gaseous hydrogen into an atomic state, also diffusing the dissociated hydrogen atoms over the insides and transferring the hydrogen atoms into/ from the hydrogen occluding layer 2.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The hydrogen-absorption laminated-structure object which a laminating is carried out to both the front face so that the hydrogen-absorption layer which consists of Mg or Mg system hydrogen storing metal alloy by which nano structuring was carried out, and the above-mentioned hydrogen-absorption layer may be pinched, and is made to carry out the internal diffusion of the hydrogen atom which discovered and dissociated respectively the catalysis which may make hydrogen gas dissociate in the shape of an atom, and is characterized by having this hydrogen-absorption layer and the hydrogen transfer layer of the couple which performs transfer of a hydrogen atom.

[Claim 2] The above-mentioned hydrogen-absorption layer is a hydrogen-absorption laminated-structure object according to claim 1 characterized by including a nano columnar crystal.

[Claim 3] The above-mentioned hydrogen-absorption layer is a hydrogen-absorption laminated-structure object according to claim 1 characterized by including nano crystal grain.

[Claim 4] The above-mentioned nano columnar crystal is a hydrogen-absorption laminated-structure object according to claim 2 characterized by column width being 50nm or less.

[Claim 5] It is the hydrogen-absorption laminated-structure object according to claim 1 to 4 characterized by at least one side containing a noble-metals element among the hydrogen transfer layers of the above-mentioned couple.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to a hydrogen-absorption laminated-structure object.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, hydrogen attracts attention as a clean energy source which the air pollution and the global warming by use of a fossil fuel, such as a fuel oil and a gasoline, are greatly dealt with as an environmental problem, and is replaced with a fossil fuel. And in order to use hydrogen as an energy source, the medium for carrying out occlusion of it is needed.

[0003] As this medium, in order to carry out occlusion of a lot of hydrogen to 7.6 mass % by the letter of bulk (massive), promising \*\* of Mg is carried out as one of the component elements of the alloy which constitutes hydrogen-absorption material or hydrogen-absorption material. However, since the hydride ( $MgH_2$ ) is thermodynamically stable, Mg needs the elevated temperature of 300 degrees C or more for discharge of hydrogen, and this has become a big neck to utilization.

[0004] On the other hand, the hydrogenation property of a metal thin film is studied in order to mainly investigate the behavior of the hydrogen atom in a metal. Although research fundamental also about the hydrogenation property of Mg thin film is made, and it is clear about low temperature-ization of hydrogen-desorption temperature being attained by thin-film-izing Mg, the thing with potential sufficient as hydrogen-absorption material is not reported until now. Specifically in the Pd/Mg laminating thin film created by the vacuum deposition, it is reported that Mg emits [ the hydrogen storage capacity of Mg ] hydrogen to a 0.5 mass % and low case at about 90 degrees C.

[0005] this invention person moreover, by the RF (RF) support magnetron sputtering method If a Pd/Mg laminating thin film is created using Ar gas pressure as 0.5-1.0Pa If it hydrogenates as it is and oxidization is prevented, without Mg layer's becoming what was formed of the columnar structure of 100nm or less of column width which carried out nano structuring, and making the atmosphere touched after forming this It has found out that hydrogen-desorption temperature can be made to low-temperature-ize to the 110 degrees C of the minimum abbreviation, maintaining the high hydrogen storage capacity of 2 - 6 mass % in Mg layer. However, still, the hydrogen storage capacity made into the practical use range turns into 3 mass % and high capacity, and that whose hydrogen-desorption temperature is 100 degrees C or less is not obtained. In addition, Pd layer has the catalysis which may make hydrogen gas dissociate in the shape of an atom, and plays a role of an entrance of the hydrogen atom to Mg layer here.

[0006] Furthermore, the charge of hydrogen-absorption plywood which carried out the laminating of the layer which contains 4A group elements, such as Ti whose stable crystal structure is hcp structure, under ordinary temperature and an ordinary pressure, and the layer which contains elements, such as Cr whose stable crystal structure is bcc structure, under ordinary temperature and an ordinary pressure is indicated by JP,9-59001,A, and it is indicated that the occlusion performance of hydrogen in which it excelled by this composition is discovered. However, the indication about hydrogen-desorption temperature is not made by this.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this application has hydrogen-desorption temperature in offering a low hydrogen-absorption laminated-structure object, though high hydrogen storage capacity is held.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention carries out the internal diffusion of the hydrogen atom which discovered and dissociated the catalysis which may make hydrogen gas dissociate the hydrogen-absorption layer which consists of Mg or Mg system hydrogen storing metal alloy by which nano structuring was carried out in the shape of an

atom, and it carries out a laminating so that it may insert in a hydrogen-absorption layer and the hydrogen transfer layer of the couple which delivers and receives a hydrogen atom.

[0009] It is the hydrogen-absorption laminated-structure object which a laminating is carried out to both the front face so that the hydrogen-absorption layer which consists of Mg with which nano structuring of this invention was specifically carried out, or Mg system hydrogen storing metal alloy, and the above-mentioned hydrogen-absorption layer may be pinched, and is made to carry out the internal diffusion of the hydrogen atom which discovered and dissociated the catalysis which may make hydrogen gas dissociate in the shape of an atom, and is respectively characterized by to have this hydrogen-absorption layer and the hydrogen transfer layer of the couple which performs transfer of a hydrogen atom.

[0010] Since the internal diffusion of the hydrogen atom to which the hydrogen-absorption layer which consists of Mg or Mg system hydrogen storing metal alloy by which nano structuring was carried out according to the above-mentioned composition discovered and dissociated the catalysis which may make hydrogen gas dissociate in the shape of an atom is carried out, and the laminating is carried out so that it may be inserted in a hydrogen-absorption layer and the hydrogen transfer layer of the couple which performs transfer of a hydrogen atom, although high hydrogen storage capacity is held, hydrogen-desorption temperature will become low. The following things are presumed although it is not clear about this mechanism.

[0011] First, since the hydrogen transfer layer which is made to carry out the internal diffusion of the hydrogen atom which discovered and dissociated the catalysis which makes hydrogen gas dissociate in the shape of an atom, and is delivered and received between hydrogen-absorption layers is arranged in the upper and lower sides of a hydrogen-absorption layer, respectively, the entrance of the hydrogen atom to a hydrogen-absorption layer will be secured widely, and hydrogen absorption and discharge of a hydrogen-absorption layer will be performed smoothly.

[0012] Moreover, since the hydrogen-absorption layer to which the laminating of the hydrogen transfer layer was carried out up and down will also receive cubical expansion and the force to contract in connection with it according to the occlusion and discharge of a hydrogen atom in order to contract, cubical expansion and, a hydrogen transfer layer While the occlusion of a hydrogen atom is promoted in response to the force in which the volume of a hydrogen-absorption layer expands, at the time of the occlusion of the hydrogen atom of a hydrogen transfer layer, at the time of discharge of the hydrogen atom of a hydrogen transfer layer It will be urged to the discharge of a hydrogen atom which was carrying out occlusion in response to the force which the volume of a hydrogen-absorption layer contracts, and hydrogen absorption and discharge of a hydrogen-absorption layer will be performed smoothly.

[0013] The amorphous field of hydrogen-absorption ability whose atomic arrangement is a non-dense is higher than a crystalline region with a dense atomic arrangement. Furthermore, the sake, By following on expansion and contraction of a crystalline region, and expanding and contracting an amorphous field Then, hydrogen absorption and discharge are promoted in response to the operation with an elastic hydrogen atom, namely, generally an amorphous field is considered to be what mainly carries out occlusion of the hydrogen to a crystalline region being what mainly promotes hydrogen absorption and discharge. On the other hand, nano structuring is carried out and the hydrogen-absorption layer has become what has the continuous change to the random atomic arrangement of an amorphous field from the regular atomic arrangement of a crystalline region. Moreover, since it is thought that the energy barrier at the time of a hydrogen atom diffusing between both fields mutually is small, the diffusion path of a hydrogen atom is secured greatly and a hydrogen atom can go both fields back and forth smoothly. Expansion and contraction of both fields will receive the operation with an elastic hydrogen atom, and hydrogen absorption and discharge will be simultaneously performed smoothly in both fields.

[0014] Here, "nano structure" consists of a crystalline region and an amorphous field (metastable phase with an amorphous phase and short-distance order), and means the structure where these fields consist of NANOMETORU (ten 9th [ - ] power meter) scales.

[0015] Moreover, "Mg system hydrogen storing metal alloy" means the hydrogen storing metal alloy which used Mg, such as a Mg-nickel system and an Mg-Re (rare earth elements) system, as the base.

[0016] And the thing in which column width contains a nano columnar crystal 100nm or less, then the above-mentioned operation effect will be performed proper, and a hydrogen-absorption layer has them. [ desirable ] In this case, as for a nano columnar crystal, it is more desirable that column width sets to 50nm or less.

[0017] Moreover, a hydrogen-absorption layer can acquire the same operation effect as the case where a nano columnar crystal is included also as a thing containing nano crystal grain. In this case, as for the diameter of crystal grain, it is desirable to be referred to as 50nm or less.

[0018] Furthermore, as for at least one side, it is desirable among the hydrogen transfer layers of a couple that noble-metals elements, such as Pd and Pt, are included. A noble-metals element is because the catalyst performance which makes hydrogen gas dissociate in the shape of an atom is high. As for especially PdH and Pd which constitutes an

about 0.6-PdH hydride in fact, it is desirable for the diffusibility ability in a layer of a hydrogen atom to be superior to other noble metals, and to make it include this in a hydrogen transfer layer.

[0019] Moreover, you may make it include similarly both either of the transition-metals elements which have a peripheral electron into 3d orbits, such as either of the rare earth elements, such as La and Nd, or V, nickel, Cu, or these rare earth elements, and a transition-metals element at least in one side among the hydrogen transfer layers of a couple.

[0020] The above hydrogen-absorption laminated-structure objects are used as the three-tiered structure object which consists of a hydrogen transfer layer by which the laminating was carried out so that a hydrogen-absorption layer and it may be inserted from the upper and lower sides, and also they are good as the five-layer structure which carried out the laminating of a hydrogen transfer layer and the hydrogen-absorption layer by turns, or the seven-layer structure.

However, both outermost layers of drum need to be taken as a hydrogen transfer layer in this case.

[0021] And if coarse grinding of this hydrogen-absorption laminated-structure object is carried out with a laminated structure held and a container is filled up with it, it can be used for the hydrogen-absorption object of a stationary type or a mobile formula.

[0022] Moreover, if nickel porous bodies, such as foaming nickel, are made to support the powder of this hydrogen-absorption laminated-structure object, it can also be used as an electrode of a rechargeable battery. In this case, if a laminated-structure object is established on a nickel substrate, it can use as a negative electrode as it is.

[0023] Furthermore, changing to light impermeability in reversible at the time of a light transmission and hydrogen desorption is found out at the time of hydrogen absorption, and the hydrogen-absorption layer of this hydrogen-absorption laminated-structure object can apply what established the laminated-structure object on transparent substrates, such as glass, to a display, a SUICHA bull mirror, a sunroof, etc., for example from the manifestation of the reversible light-transmission nature of the hydrogen-absorption layer accompanying hydrogen-absorption discharge being easily realizable. However, in order to give a high light transmittance in this case, as for a hydrogen transfer layer, it is desirable to make it as thin as possible below 10nm order. In addition, this property is discovered when a hydrogen-absorption layer consists of Mg simple substances.

[0024]

[Effect of the Invention] Since the internal diffusion of the hydrogen atom to which the hydrogen-absorption layer which consists of Mg or Mg system hydrogen storing metal alloy by which nano structuring was carried out according to this invention as explained above discovered and dissociated the catalysis which may make hydrogen gas dissociate in the shape of an atom is carried out, and the laminating is carried out so that it may be inserted in a hydrogen-absorption layer and the hydrogen transfer layer of the couple which performs transfer of a hydrogen atom, although high hydrogen storage capacity is held, hydrogen-desorption temperature becomes a low thing.

[0025]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the operation gestalt of this invention is explained in detail based on a drawing.

[0026] Drawing 1 shows the composition of the hydrogen-absorption laminated-structure object concerning the operation gestalt of this invention.

[0027] This hydrogen-absorption laminated-structure object 1 consists of three-tiered structures which consist of a hydrogen-absorption layer 2 and hydrogen transfer layers 3 and 3 by which the laminating was carried out to the upper and lower sides of the hydrogen-absorption layer 2.

[0028] The hydrogen-absorption layer 2 is constituted by the nano columnar crystals 2a and 2a of 50nm or less of column width which carried out orientation in the direction of thickness, and Mg simple substance containing -- by which nano structuring was carried out. Mg has the function which carries out occlusion of a lot of hydrogen to 7.6 mass % by the letter of bulk (massive).

[0029] Each hydrogen transfer layer 3 is constituted by Pd simple substance. Pd has the function to which the internal diffusion of the catalysis which makes hydrogen gas dissociate in the shape of an atom is discovered and carried out.

[0030] The hydrogen-absorption mechanism of this hydrogen-absorption laminated-structure object 1 is considered as follows, although it is not clear.

[0031] first, the thing for which it has the admission passage of hydrogen gas up and down as the hydrogen transfer layers 3 and 3 are arranged in the upper and lower sides of the hydrogen-absorption layer 2, respectively and the arrows A and A of drawing 1 and -- show -- \*\* -- since it becomes, the entrance of the hydrogen atom to the hydrogen-absorption layer 2 will be secured widely, and hydrogen absorption and discharge of the hydrogen-absorption layer 2 will be performed smoothly

[0032] The hydrogen transfer layers 3 and 3 respond to the occlusion and discharge of a hydrogen atom. Moreover, in order [ cubical expansion, in order to contract ], Since cubical expansion and the force to contract will be received in

the direction which also shows the hydrogen-absorption layer 2 to which the laminating of the hydrogen transfer layers 3 and 3 was carried out up and down to the arrows B and B of drawing 1 in connection with this. At the time of the occlusion of the hydrogen atom of the hydrogen transfer layers 3 and 3, while the occlusion of a hydrogen atom is promoted in response to the force in which the volume of the hydrogen-absorption layer 2 expands, at the time of discharge of the hydrogen atom of the hydrogen transfer layers 3 and 3, it will be urged to the discharge of a hydrogen atom which was carrying out occlusion in response to the force which the volume of the hydrogen-absorption layer 2 contracts, and hydrogen absorption and discharge of the hydrogen-absorption layer 2 will be performed smoothly. [0033] Furthermore, nano structuring is carried out and the hydrogen-absorption layer 2 has become what has the continuous change to the random atomic arrangement of an amorphous field from the regular atomic arrangement of a crystalline region. Moreover, between both fields from it being thought that the energy barrier at the time of a hydrogen atom being spread mutually is small. As the arrows C and C of drawing 1 and -- show, the diffusion path of a hydrogen atom is secured greatly and a hydrogen atom can go both fields back and forth smoothly. Expansion and contraction of both fields will receive the operation with an elastic hydrogen atom, and hydrogen absorption and discharge will be simultaneously performed smoothly in both fields.

[0034] Next, the manufacture method of this hydrogen-absorption laminated-structure object is explained.

[0035] Drawing 2 shows the composition of RF support magnetron sputtering system used for the manufacture.

[0036] RF support magnetron sputtering system is the thing of composition of having prepared the coil for inductive-coupling RF plasma electric discharge above the planar magnetron cathode. According to this equipment, it becomes producible about the thin film which sputtering in low voltage atmosphere is possible, and are high density and a high grade, and was excellent in smooth nature. Moreover, the membrane formation to the low substrate of the formation of a low plasma damage and heat-resistant temperature and the thickness control in a quartz-resonator formula thin film monitor become possible from the ability of a long distance between a substrate and a target to be taken. Furthermore, precision control (a multilayer, superlattice) of precision control (a compound, alloy) of multicomponent film composition and a laminating period is attained from a plural simultaneous sputter being possible. Moreover, about the uniformity of membrane formation, uniform membrane formation is attained from a cathode in latus size.

[0037] And sputtering is carried out to the order of Pd, Mg, and Pd on substrates, such as glass, a quartz, and nickel board, in Ar gas atmosphere using this RF support magnetron sputtering system. At this time, sputtering of Mg performs Ar gas pressure as 0.5-1.0Pa. Of this, Mg layer (hydrogen-absorption layer) containing the nano columnar crystal of 50nm or less of column width which carried out orientation by which nano structuring was carried out will be formed in the direction of thickness.

[0038] Since the internal diffusion of the hydrogen atom to which the hydrogen-absorption layer 2 which consists of Mg simple substance by which nano structuring was carried out according to the hydrogen-absorption laminated-structure object 1 of the above-mentioned composition discovered and dissociated the catalysis which may make hydrogen gas dissociate in the shape of an atom is carried out, and the laminating is carried out so that it may be inserted in a hydrogen-absorption layer and the hydrogen transfer layers 3 and 3 of the couple which consists of Pd simple substance which delivers and receives a hydrogen atom, although high hydrogen storage capacity is held, hydrogen-desorption temperature becomes a low thing.

[0039] And since the hydrogen-absorption layer 2 consists of nano columnar crystals 2a and 2a of 50nm or less of column width, and Pd in which, as for the hydrogen transfer layers 3 and 3, -- forms a hydride (PdH) including Mg and the performance which diffuses a hydrogen atom in the hydrogen transfer layer 3 and 3 is high, the above-mentioned operation effect becomes what was extremely excellent.

[0040] In addition, although the hydrogen-absorption laminated-structure object 1 was made into the three-tiered structure with the above-mentioned operation gestalt, it is good also as the five-layer structure which is not limited to especially this, used both outermost layers of drum as the hydrogen transfer layer, and carried out the laminating of a hydrogen transfer layer and the hydrogen-absorption layer by turns, or the seven-layer structure. In this case, the hydrogen gas introduced from the hydrogen transfer layer outside both \*\* is mainly dissociated by the hydrogen atom. When it is advanced and spread in the hydrogen-absorption layer [ directly under ] of it after the dissociated hydrogen atom diffuses the inside of an outermost hydrogen transfer layer, and a hydrogen atom is further advanced and spread in a middle hydrogen transfer layer. A hydrogen atom is promptly spread on the whole laminated-structure object, and it is presumed that it is that by which a hydrogen atom is efficiently incorporated by the internal hydrogen-absorption layer. Moreover, the hydrogen transfer layer is considered that a middle hydrogen transfer layer is what has achieved the function like a pump which it makes a hydrogen atom permeate to an internal hydrogen-absorption layer since the diffusion rate of a hydrogen atom is quick rather than a hydrogen-absorption layer.

[0041] Moreover, with the above-mentioned operation gestalt, although the hydrogen-absorption layer 2 shall contain the nano columnar crystals 2a and 2a and --, it is not limited to especially this and nano crystal grain may be included.

[0042] Moreover, with the above-mentioned operation gestalt, although the hydrogen-absorption laminated-structure object 1 was manufactured by the RF support magnetron sputtering method, it is not limited to especially this and you may manufacture with powder metallurgy, such as the rolling-out method.

[0043]

[Example] (Test evaluation 1)

By each method of the magnetron sputtering method (the "B method" is called below) do not use the <sample production> RF support magnetron sputtering method (the "A method" is called below) and RF, the sample of the Pd/Mg two-layer laminated-structure object (0.07Pa, 0.7Pa, and 7Pa) which carried out 3 level variate was produced for Ar gas pressure at the time of sputtering of Mg on the glass substrate. The sputtering conditions of Mg were set to DC0.05A, and when based on the A method, they set RF power to 200W. Moreover, the sputtering conditions of Pd were set to 7x10 to 2 Pa Ar gas pressure, and DC0.1A, and when based on the A method, they set RF power to 50W.

[0044] the <test evaluation method> -- all -- the sample which formed membranes about each of six sorts of samples -- the atmosphere -- \*\*\*\* -- it was made to move to a hydrogenation chamber, holding in a vacuum without things, and hydrogenated by holding it under the atmosphere of 373K by hydrogen-gas-pressure 0.1MPa for 24 hours

[0045] Subsequently, the sample was held in the vacuum, the temperature up was carried out from a room temperature to 573K by the programming rate of 4 K/min, thermal temperature-programmed-desorption (TDS) analysis performed gas-evolution profile measurement, and temperature of the peak of the amount of gas evolutions was made into hydrogen-desorption temperature.

[0046] Moreover, the crystal structure was analyzed by an X diffraction experiment and electron microscope observation about each of a sample.

[0047] <Test evaluation result> drawing 3 shows the relation between Ar gas pressure at the time of sputtering of Mg, and hydrogen-desorption temperature. Drawing 4 shows typically the composition of a Pd/Mg two-layer laminated-structure object, and what (a) made 0.7Pa of Ar gas pressure by the B method, the thing which (b) made 0.07Pa of Ar gas pressure by the A method, and (c) are taken as 0.7Pa of Ar gas pressure by the A method.

[0048] According to drawing 3, it turns out by any case of Ar gas pressure that the sample produced by the A method has hydrogen-desorption temperature lower than the sample produced by the B method. Moreover, it also turns out that hydrogen-desorption temperature is low rather than the direction which set Ar gas pressure to 0.7Pa also sets to 0.07Pa or 7Pa the sample produced by which method of the A method and the B method.

[0049] Although the columnar crystal which carried out orientation also of any to Mg layer in the direction of thickness was checked as shown in drawing 4, it turns out that the column width is small, so that hydrogen-desorption temperature becomes low. According to crystal structure analysis, in what was made into 0.7Pa of Ar gas pressure by the A method, the column width of a columnar crystal was 100nm or less.

[0050] As mentioned above, in the Pd/Mg two-layer laminated-structure object, by setting Ar gas pressure at the time of sputtering to 0.5-1.0Pa by the A method, while the small (100nm or less) nano columnar-crystal structure of column width was formed in Mg layer, it was checked that the hydrogen-desorption temperature of a Pd/Mg two-layer laminated-structure object will become low.

[0051] (Test evaluation 2)

By each method of the <sample production> A method and the B method, the sample of the Pd/Mg two-layer laminated-structure object (100nm, 200nm, 400nm, 600nm, and 800nm) which carried out 5 level variate was produced for Mg layer thickness on the glass substrate. The sputtering conditions of Mg were set to 7x10 to 1 Pa Ar gas pressure, and DC0.05A, and when based on the A method, they set RF power to 200W. Moreover, the sputtering conditions of Pd were made into 7x10 to 2 Pa Ar gas pressure, DC0.1A, and 50nm of thickness, and when based on the A method, they set RF power to 50W.

[0052] The <test evaluation method> While asking for hydrogen-desorption temperature like the test evaluation 1 about each sample of a total of ten sorts, four-fold [ in all ] mass analysis was performed very much at the time of thermal temperature-programmed-desorption (TDS) analysis, and what measured the mass of the emitted hydrogen and converted it into the percentage to the weight of Mg layer was made into the amount of hydrogen desorption.

[0053] <Test evaluation result> drawing 5 shows the relation between Mg layer thickness and the amount of hydrogen desorption. Drawing 6 shows the relation between Mg layer thickness and hydrogen-desorption temperature.

[0054] According to drawing 5, although the amount of hydrogen desorption is falling as Mg layer thickness becomes thick, and the sample produced by which method of the A method and the B method was also produced by the A method, it is known by that a fall inclination [ in / 400nm or more in thickness / in the direction ] is small.

[0055] According to drawing 6, the sample produced by which method of the A method and the B method is also known by that hydrogen-desorption temperature is falling as Mg layer thickness becomes thick.

[0056] (Test evaluation 3)

By the <sample production> A method, the sample of the three layer laminated-structure object (25nm, 50nm, 100nm, 200nm, 400nm, 600nm, 800nm, and 1200nm) of Pd/Mg/Pd which carried out 8 level variate was produced for Mg layer thickness on the glass substrate. Moreover, the sample of the Pd/Mg two-layer laminated-structure object which set Mg layer thickness to 1200nm was also produced by the A method. Each sputtering condition of Mg and Pd presupposed that it is the same as that of the test evaluation 2.

[0057] The <test evaluation method> Hydrogen-desorption temperature and the amount of hydrogen desorption were calculated by the same method as the test evaluation 2 about each sample of a total of nine sorts. Here, in the sample of the three layer laminated-structure object 400nm or more of Pd/Mg/Pd, the sample exfoliated from the glass substrate at the time of a hydrogen treating, and Mg layer thickness analyzed with the exfoliative sample simple substance.

[0058] Moreover, the crystal structure was analyzed by an X diffraction experiment and electron microscope observation about each of a sample.

[0059] <Test evaluation result> drawing 7 shows an example of the sample of the produced three layer laminated-structure object of Pd/Mg/Pd. Drawing 8 shows the example of a profile of thermal temperature-programmed-desorption (TDS) analysis of the hydrogenated three layer laminated-structure object of Pd/Mg/Pd (the ion current corresponds to the amount of hydrogen desorption). Drawing 9 shows the relation between Mg layer thickness and the amount of hydrogen desorption. Drawing 10 shows the relation between Mg layer thickness and hydrogen-desorption temperature. In addition, the data in the test evaluation 2 are used by the data of a Mg/Pd two-layer laminated-structure object drawing 9 and among 10 except that whose Mg layer thickness is 1200nm.

[0060] The sample of the three layer laminated-structure object of Pd/Mg/Pd has the composition that the laminating of Pd layer, Mg layer, and the Pd layer was carried out on the glass substrate at order as shown in drawing 7, and crystal structure analysis showed that Mg layer had the columnar-crystal structure of 10-50nm of column width which carried out nano structuring. the front face of the ground since the latter is Pd layer to the ground of the former in the case of sputtering of Mg layer being a glass substrate as for the thing with smaller three layer laminated-structure object [ of Pd/Mg/Pd ] crystal size compared with the Pd/Mg two-layer laminated-structure object (100nm or less of column width) of the test evaluation 1 -- it is presumed that the difference of a character and a heat-conduction property influences

[0061] According to drawing 8, it turns out that the temperature from which the amount of hydrogen desorption from Mg layer serves as a peak, i.e., hydrogen-desorption temperature, has shifted to a low temperature side, so that Mg layer thickness becomes thick. Moreover, since the peak value is increasing so that Mg layer thickness becomes thick, it turns out that the amount of hydrogen which occlusion was carried out to Mg layer and emitted to it is increasing.

[0062] According to drawing 9, in the case of the three layer laminated-structure object of Pd/Mg/Pd, the amount of hydrogen desorption is maintaining the level more than 4.4 - 5.9 mass % and 4 mass % to the amount of hydrogen desorption falling [ Mg layer thickness ] even to 2.6 mass % from 5.7 mass % in the range to 800nm in the case of a Pd/Mg two-layer laminated-structure object. With a Pd/Mg two-layer laminated-structure object, since a hydrogen atom will not permeate to Mg layer center if Mg layer thickness is set to 600nm or more, the occlusion of hydrogen becomes imperfect, and this is considered to have led to reduction of the amount of hydrogen desorption. With the three layer laminated-structure object of Pd/Mg/Pd, since Pd layer is in the vertical both sides of Mg layer, even if Mg layer becomes thick, a hydrogen atom is considered to be what permeates promptly to Mg layer center. However, also in the three layer laminated-structure object of Pd/Mg/Pd, if Mg layer thickness is set to 1200nm, the amount of hydrogen desorption will be low, and it is thought that this is because the occlusion of hydrogen became imperfect since a hydrogen atom did not permeate to Mg layer center.

[0063] According to drawing 10, hydrogen-desorption temperature has low-temperature-ized as Mg layer thickness becomes thick, and the three layer laminated-structure object of Pd/Mg/Pd and a Pd/Mg two-layer laminated-structure object are known [ former one ] by that hydrogen-desorption temperature is lower than the latter when Mg layer thickness is the same. Specifically, Mg layer thickness is falling even to 90 degrees C in 800nm or more at the latter to hydrogen-desorption temperature falling [ Mg layer thickness ] to about 110 degrees C in 800nm or more by the former. Moreover, consideration of the result of the test evaluation 1 expects that hydrogen-desorption temperature becomes low in the smaller columnar-crystal structure of column width which carried out nano structuring.

[0064] With the three layer laminated-structure object of Pd/Mg/Pd, although the sample exfoliated [ Mg layer thickness ] from the glass substrate in 400nm or more at the time of hydrogenation, a touch area with the hydrogen gas of Pd layer will be greatly secured by this, and it is thought that it was connected with the bottom of maintenance of the high amount of hydrogen desorption and the low temperature of hydrogen-desorption temperature. That is, a substrate is required of the stage which produces a laminated-structure object by the sputtering method etc. It is thought that a substrate is not required in case it is actually used as hydrogen-absorption material, and hydrogen absorption and the emission characteristic are excellent in the direction which does not have a substrate rather (however, in case it is used



as a negative electrode of a rechargeable battery). If a laminated structure is made to form in substrates, such as nickel, it can be used as a negative electrode as it is, and a manufacture process can be simplified.

[0065] As mentioned above, the three layer laminated-structure object of Pd/Mg/Pd was excellent in the property of reducing hydrogen-desorption temperature, compared with the Pd/Mg two-layer laminated-structure object, maintaining the high amount of hydrogen desorption, and especially, when Mg layer thickness was thick (400-800nm), it was checked that it becomes remarkable.

[0066] (Test evaluation 4)

<Sample production> Mg layer thickness is fixed to 200nm. by the A method The three layer laminated-structure object of Pd/Mg/Pd (200nm in whole Mg layer thickness), The five layer laminated-structure object of Pd/Mg/Pd/Mg/Pd (400nm in whole Mg layer thickness), Pd/Mg/Pd/Mg/Pd/Mg/Pd (600nm in whole Mg layer thickness), The sample of a nine-layer laminated-structure object (800nm in whole Mg layer thickness), a 11-layer laminated-structure object (1000nm in whole Mg layer thickness), and a 13-layer laminated-structure object (1200nm in whole Mg layer thickness) was produced on the glass substrate, respectively. Each sputtering condition of Mg and Pd presupposed that it is the same as that of the test evaluation 2.

[0067] The <test evaluation method> Hydrogen-desorption temperature and the amount of hydrogen desorption were calculated by the same method as the test evaluation 2 about each sample of a total of six sorts.

[0068] <Test evaluation result> drawing 11 shows the relation between the whole Mg layer thickness and the amount of hydrogen desorption. Drawing 12 shows the relation between the whole Mg layer thickness and hydrogen-desorption temperature. In addition, the data in the test evaluation 3 are used for the data of the three layer laminated-structure object of Pd/Mg/Pd in drawing 11 and 12.

[0069] According to drawing 11, with a Pd/Mg/Pd three-tiered structure object, to the amount of hydrogen desorption showing the fall inclination, even if the whole Mg layer thickness becomes thick, there is no fall of the amount of hydrogen desorption, and it turns out with the multilayer laminated-structure object of five or more layers that 4.5 - 5.0 mass % and about 1 constant value are shown as Mg layer thickness becomes thick. With a Pd/Mg/Pd three-tiered structure object, since there is a Mg layer, if the layer thickness becomes thick, in order that a non-hydrogenated portion may remain in a portion with a deep layer, it is thought that it is that to which the amount of hydrogen desorption falls. on the other hand, with the multilayer laminated-structure object of five or more layers When it is advanced and spread in Mg layer [ directly under ] of it after the hydrogen gas introduced from Pd layer outside both \*\* is mainly dissociated by the hydrogen atom and the dissociated hydrogen atom diffuses the inside of an outermost Pd layer, and a hydrogen atom is further advanced and spread in a middle Pd layer A hydrogen atom is promptly spread on the whole laminated-structure object, and it is presumed that it is that by which a hydrogen atom is efficiently incorporated by internal Mg layer. Moreover, the Pd layer is considered that a middle Pd layer is what has achieved the function like a pump which it makes a hydrogen atom permeate to internal Mg layer since the diffusion rate of a hydrogen atom is quick rather than Mg layer.

[0070] although the inclination for the whole Mg layer thickness to become thick and for it to be alike, and to follow and for hydrogen-desorption temperature to fall hears like a Pd/Mg/Pd three-tiered structure object also as a multilayer laminated-structure object according to drawing 12, it turns out that hydrogen-desorption temperature serves as about 1 law at the low temperature of about 90 degrees C in 400nm or more in whole Mg layer thickness

[0071] (Test evaluation 5)

By the <sample production> A method, Mg layer thickness produced the sample of the three layer laminated-structure object of Pd/Mg/Pd which is 200nm on the quartz substrate. Each sputtering condition of Mg and Pd presupposed that it is the same as that of the test evaluation 2. However, Pd layer thickness could be 5nm.

[0072] the sample of which the <test evaluation method> production was done -- the atmosphere -- \*\*\*\* -- it was made to move to a hydrogenation chamber, holding in a vacuum without things, and hydrogenated by holding it under the atmosphere of 373K by hydrogen-gas-pressure 0.1MPa for 24 hours

[0073] Subsequently, the light transmittance of a sample was measured.

[0074] <Test evaluation result> drawing 13 shows the relation between light wave length and a light transmittance.

[0075] According to this drawing, a Pd/Mg/Pd three-tiered structure object has the absorption end in 205nm, and the light transmittance is high as wavelength becomes long to about 400nm of light wave length, and it is understood that the light transmittance is changing at 25 - 32% in the visible region of 400nm or more of light wave length. That is, this means that the Pd/Mg/Pd three-tiered structure object with which occlusion of the hydrogen was carried out to Mg layer is transparent and colorless.

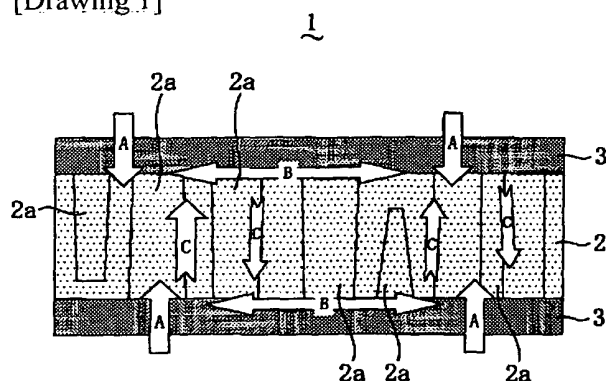
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

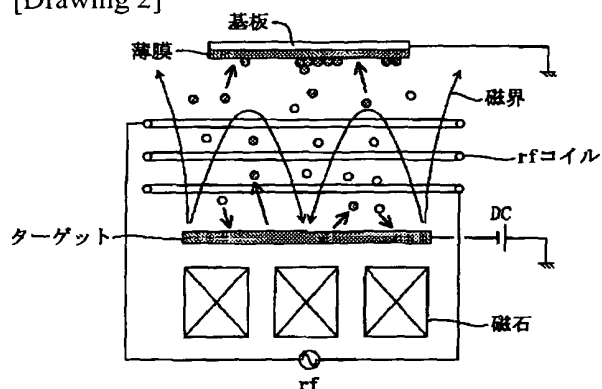
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

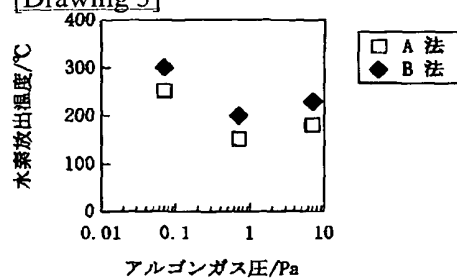
[Drawing 1]



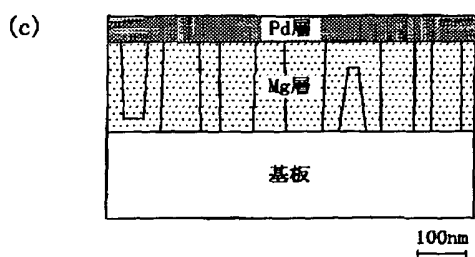
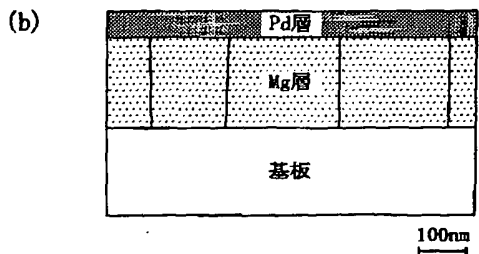
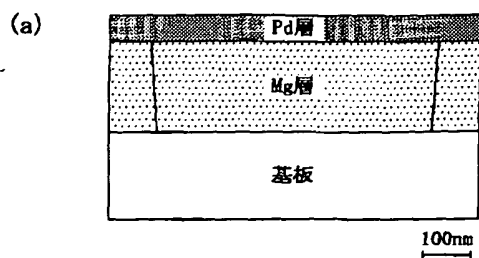
[Drawing 2]



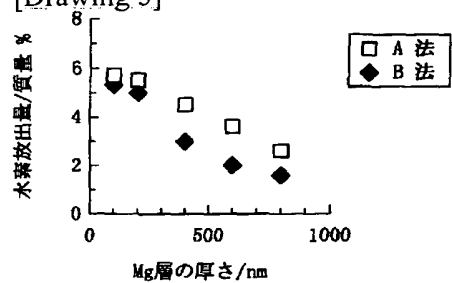
[Drawing 3]



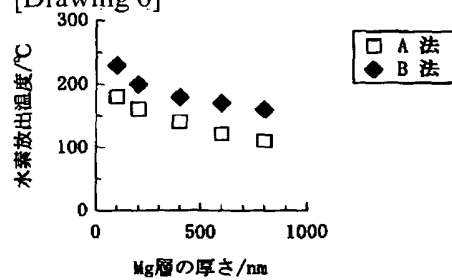
[Drawing 4]



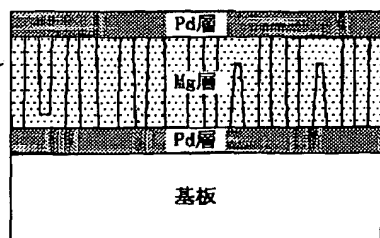
[Drawing 5]



[Drawing 6]

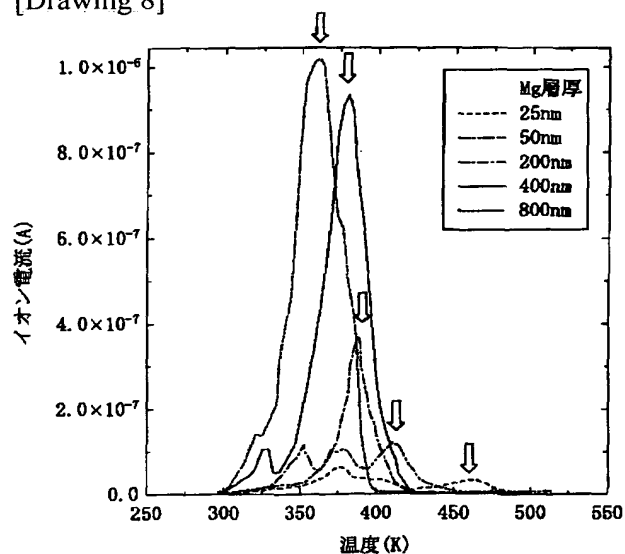


[Drawing 7]

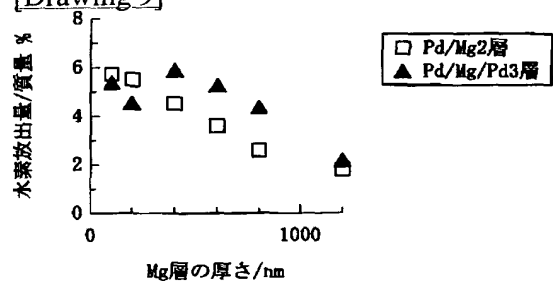


100nm

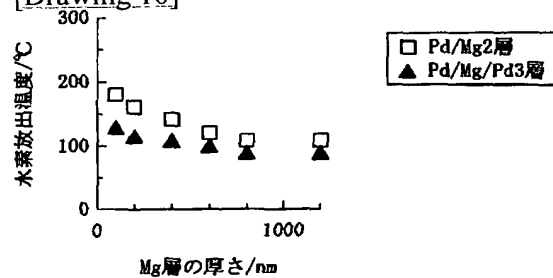
[Drawing 8]



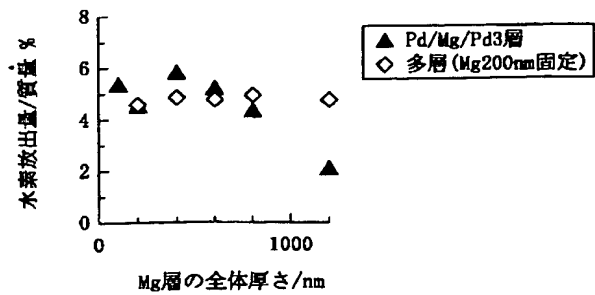
[Drawing 9]



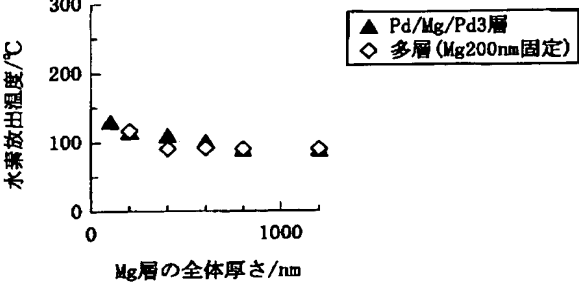
[Drawing 10]



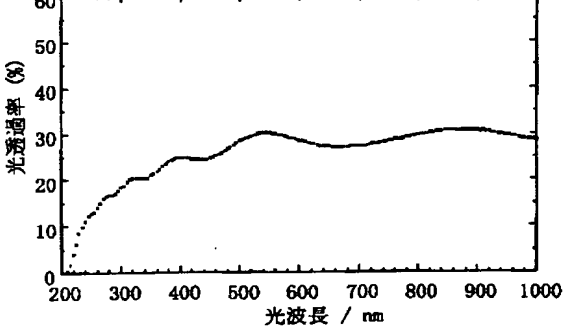
[Drawing 11]



[Drawing 12]



[Drawing 13]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-105576  
(P2002-105576A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002. 4. 10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 2 2 C 23/00		C 2 2 C 23/00	4 F 1 0 0
B 3 2 B 15/01		B 3 2 B 15/01	E 4 G 0 4 0
// C 0 1 B 3/00		C 0 1 B 3/00	B 4 G 1 4 0
C 2 3 C 14/14		C 2 3 C 14/14	D 4 K 0 2 9
H 0 1 M 4/38		H 0 1 M 4/38	A 5 H 0 5 0
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-298091 (P2000-298091)

(22) 出願日 平成12年9月29日 (2000. 9. 29)

(71) 出願人 391012648

広島大学長

広島県東広島市鏡山1丁目3番2号

(71) 出願人 591079487

広島県

広島県広島市中区基町10番52号

(71) 出願人 000003137

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地3番1号

(74) 代理人 100077931

弁理士 前田 弘 (外7名)

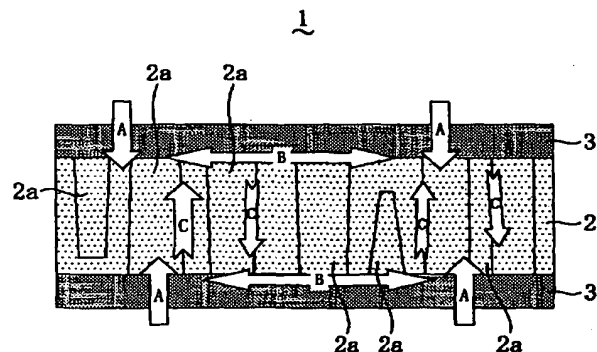
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵積層構造体

(57) 【要約】

【課題】 高い水素吸蔵量を保持しながらも水素放出温度が低い水素吸蔵積層構造体を提供する。

【解決手段】 水素吸蔵積層構造体1を、ナノ構造化されたMg又はMg系水素吸蔵合金から成る水素吸蔵層2と、その水素吸蔵層2を挟むようにその両表面に積層され、各々、水素ガスを原子状に解離させ得る触媒作用を発現し且つ解離した水素原子を内部拡散させて水素吸蔵層2と水素原子を授受する一対の水素授受層3、3とを備えたものとする。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** ナノ構造化されたMg又はMg系水素吸蔵合金から成る水素吸蔵層と、

上記水素吸蔵層を挟むようにその両表面に積層され、各々、水素ガスを原子状に解離させ得る触媒作用を発現し且つ解離した水素原子を内部拡散させて該水素吸蔵層と水素原子の授受を行う一対の水素授受層と、を備えたことを特徴とする水素吸蔵積層構造体。

**【請求項2】** 上記水素吸蔵層は、ナノ柱状結晶を含むことを特徴とする請求項1に記載の水素吸蔵積層構造体。

**【請求項3】** 上記水素吸蔵層は、ナノ結晶粒を含むことを特徴とする請求項1に記載の水素吸蔵積層構造体。

**【請求項4】** 上記ナノ柱状結晶は、柱幅が50nm以下であることを特徴とする請求項2に記載の水素吸蔵積層構造体。

**【請求項5】** 上記一対の水素授受層のうち少なくとも一方は、貴金属元素を含むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の水素吸蔵積層構造体。

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、水素吸蔵積層構造体に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 近年、重油、ガソリン等の化石燃料の使用による大気汚染及び地球温暖化が環境問題として大きく取り扱われるようになってきており、化石燃料に代わるクリーンなエネルギー源として水素が注目を集めている。そして、水素をエネルギー源として使用するためには、それを吸蔵するための媒体が必要となる。

**【0003】** かかる媒体として、Mgは、バルク状（塊状）で7.6質量%と多量の水素を吸蔵するため、水素吸蔵材あるいは水素吸蔵材を構成する合金の成分元素のひとつとして有望視されている。しかしながら、Mgは、その水素化物（ $MgH_2$ ）が熱力学的に安定であることから、水素の放出に300℃以上の高温を必要とし、このことが実用化への大きなネックになっている。

**【0004】** 一方、主に金属中の水素原子の挙動を調べる目的で、金属薄膜の水素化特性が研究されている。Mg薄膜の水素化特性についても基礎的な研究がなされているが、Mgを薄膜化することにより水素放出温度の低温化が図られることについては明らかとなっているものの、水素吸蔵材として十分なポテンシャルをもったものはこれまでに報告されていない。具体的には、蒸着法で作成したPd/Mg積層薄膜において、Mgの水素吸蔵量が0.5質量%と低い場合に、Mgが約90℃で水素を放出するということが報告されているにすぎない。

**【0005】** また、本発明者は、RF（高周波）支援マグネトロンスパッタリング法で、Arガス圧を0.5～1.0PaとしてPd/Mg積層薄膜を作成すると、M

g層が柱幅100nm以下のナノ構造化した柱状構造により形成されたものとなり、これを成膜後、大気に触れさせることなくそのまま水素化して酸化を防ぐようにすれば、Mg層において2～6質量%の高い水素吸蔵量を保ったまま、水素放出温度を最低約110℃まで低温化させることができる、ということを見出している。しかし、依然として、実用範囲とされる、水素吸蔵量が3質量%と高容量となり且つ水素放出温度が100℃以下であるものは得られていない。なお、ここで、Pd層は、水素ガスを原子状に解離させ得る触媒作用を有し、Mg層への水素原子の出入り口としての役割を果たすものである。

**【0006】** さらに、特開平9-59001号公報には、常温・常圧下で安定な結晶構造がhcp構造であるTi等の4A族元素を含有する層と、常温・常圧下で安定な結晶構造がbcc構造であるCr等の元素を含有する層とを積層した水素吸蔵積層材料が開示されており、かかる構成により、優れた水素の吸蔵性能が発現される、と記載されている。しかし、これには、水素放出温度に関する開示がなされていない。

**【0007】**

**【発明が解決しようとする課題】** 本出願の課題は、高い水素吸蔵量を保持しながらも水素放出温度が低い水素吸蔵積層構造体を提供することにある。

**【0008】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明は、ナノ構造化されたMg又はMg系水素吸蔵合金から成る水素吸蔵層を、水素ガスを原子状に解離させ得る触媒作用を発現し且つ解離した水素原子を内部拡散させて水素吸蔵層と水素原子の授受を行う一対の水素授受層で挟むように積層したものである。

**【0009】** 具体的には、本発明は、ナノ構造化されたMg又はMg系水素吸蔵合金から成る水素吸蔵層と、上記水素吸蔵層を挟むようにその両表面に積層され、各々、水素ガスを原子状に解離させ得る触媒作用を発現し且つ解離した水素原子を内部拡散させて該水素吸蔵層と水素原子の授受を行う一対の水素授受層と、を備えたことを特徴とする水素吸蔵積層構造体である。

**【0010】** 上記の構成によれば、ナノ構造化されたMg又はMg系水素吸蔵合金から成る水素吸蔵層が、水素ガスを原子状に解離させ得る触媒作用を発現し且つ解離した水素原子を内部拡散させて水素吸蔵層と水素原子の授受を行う一対の水素授受層で挟まれるように積層されているので、高い水素吸蔵量を保持しつつも水素放出温度が低いものとなる。このメカニズムについては明らかではないが、以下のことが推定される。

**【0011】** まず、水素ガスを原子状に解離させる触媒作用を発現し且つ解離した水素原子を内部拡散させて水素吸蔵層との間で授受する水素授受層が、水素吸蔵層の上下にそれぞれ配設されているので、水素吸蔵層への水

素原子の出入りが広く確保されることとなり、水素吸蔵層の水素吸蔵・放出がスムーズに行われることとなる。

【0012】また、水素授受層は、水素原子の吸蔵・放出に応じて体積膨張・収縮するため、上下に水素授受層が積層された水素吸蔵層もまたそれに伴って体積膨張・収縮する力を受けることとなるので、水素授受層の水素原子の吸蔵のときには、水素吸蔵層の体積が膨張する力を受けて水素原子の吸蔵が促進される一方、水素授受層の水素原子の放出のときには、水素吸蔵層の体積が収縮する力を受けて吸蔵していた水素原子の放出が促されることとなり、水素吸蔵層の水素吸蔵・放出がスムーズに行われることとなる。

【0013】さらに、水素吸蔵能は原子配列が密である結晶領域よりも原子配列が疎である非結晶領域の方が高く、そのため、結晶領域の膨張・収縮に伴って非結晶領域も膨張・収縮することにより、そこで水素原子が弾力的な作用を受けて水素吸蔵・放出が助長される、すなわち、結晶領域は主として水素吸蔵・放出を促進するものであるのに対し、非結晶領域は主として水素を吸蔵するものであると一般的に考えられる。これに対し、水素吸蔵層は、ナノ構造化されて結晶領域の規則的な原子配列から非結晶領域のランダムな原子配列への変化が連続的なものとなっており、また、両領域間を相互に水素原子が拡散する際のエネルギー障壁が小さいと考えられることから、水素原子の拡散経路が大きく確保されて水素原子が両領域をスムーズに行き来でき、そして、両領域の膨張・収縮により水素原子が弾力的な作用を受けることとなり、両領域において同時に水素吸蔵・放出がスムーズに行われることとなる。

【0014】ここで、「ナノ構造」とは、結晶領域と非結晶領域（非晶質相、短距離秩序を持つ準安定相）とからなり、これらの領域がナノメートル（10の－9乗メートル）スケールで構成されている構造をいう。

【0015】また、「Mg系水素吸蔵合金」とは、Mg-Ni系やMg-Re（希土類元素）系などのMgをベースとした水素吸蔵合金をいう。

【0016】そして、水素吸蔵層は、柱幅が100nm以下のナノ柱状結晶を含むものとすれば、上記作用効果が適正に営まれることとなり好ましい。この場合、ナノ柱状結晶は、柱幅が50nm以下とすることがより好ましい。

【0017】また、水素吸蔵層は、ナノ結晶粒を含むものとしても、ナノ柱状結晶を含む場合と同様の作用効果を得ることができる。その場合、結晶粒径は、50nm以下とすることが好ましい。

【0018】さらに、一対の水素授受層のうち少なくとも一方は、Pd、Pt等の貴金属元素を含むことが好ましい。貴金属元素は、水素ガスを原子状に解離させる触媒性能が高いからである。特に、PdH、実際にはPd

H<sub>0.6</sub>程度の水素化物を構成するPdは、水素原子の層内拡散性能が他の貴金属よりも優れ、これを水素授受層に含めるようにすることが好ましい。

【0019】また、同様に、一対の水素授受層のうち少なくとも一方に、La、Nd等の希土類元素のうちのいずれか又はV、Ni、Cu等の3d軌道に最外殻電子を有する遷移金属元素のうちのいずれか、あるいはそれら希土類元素と遷移金属元素との両方を含めるようにしてもよい。

【0020】以上のような水素吸蔵積層構造体は、水素吸蔵層とそれを上下から挟むように積層された水素授受層とからなる3層構造体とするほか、水素授受層と水素吸蔵層とを交互に積層した5層構造体や7層構造体としてもよい。但し、この場合、両最外層は水素授受層とする必要がある。

【0021】そして、この水素吸蔵積層構造体は、積層構造を保持したまま粗粉碎し、それを容器に充填すれば、定置式又は移動体式の水素吸蔵体に利用することができる。

【0022】また、この水素吸蔵積層構造体の粉末を、発泡ニッケルなどのニッケル多孔体に担持させれば、二次電池の電極として利用することもできる。この場合、ニッケル基板上に積層構造体を設けるようにすれば、そのまま負極として利用することができる。

【0023】さらに、この水素吸蔵積層構造体の水素吸蔵層が、水素吸蔵時に光透過、水素放出時に光不透過、と可逆的に切り替わることが見出されており、水素吸蔵放出に伴う水素吸蔵層の可逆的光透過性の発現を容易に実現することができることから、例えば、硝子などの透明基板上に積層構造体を設けたものを、ディスプレイ、スィッチャブルミラー、サンルーフなどに適用することができる。但し、この場合、高い光透過率を持たせるために水素授受層は10ナノメートルオーダー以下と、できるだけ薄くすることが望ましい。なお、この特性は、水素吸蔵層がMg単体で構成された場合にも発現されるものである。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、ナノ構造化されたMg又はMg系水素吸蔵合金から成る水素吸蔵層が、水素ガスを原子状に解離させ得る触媒作用を発現し且つ解離した水素原子を内部拡散させて水素吸蔵層と水素原子の授受を行う一対の水素授受層で挟まれるように積層されているので、高い水素吸蔵量を保持しつつも水素放出温度が低いものとなる。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。

【0026】図1は、本発明の実施形態に係る水素吸蔵積層構造体の構成を示す。

【0027】この水素吸蔵積層構造体1は、水素吸蔵層



2と、その水素吸蔵層2の上下に積層された水素授受層3, 3とからなる3層構造で構成されている。

【0028】水素吸蔵層2は、層厚方向に配向した柱幅50nm以下のナノ柱状結晶2a, 2a, …を含むナノ構造化されたMg単体により構成されている。Mgは、バルク状(塊状)で7.6質量%と多量の水素を吸蔵する機能を有するものである。

【0029】各水素授受層3は、Pd単体により構成されている。Pdは、水素ガスを原子状に解離させる触媒作用を発現して内部拡散させる機能を有するものである。

【0030】この水素吸蔵積層構造体1の水素吸蔵メカニズムは明確にはされていないが以下のように考えられる。

【0031】まず、水素授受層3, 3が水素吸蔵層2の上下にそれぞれ配設されており、図1の矢印A, A, …で示すように水素ガスの進入路を上下に有することとなるので、水素吸蔵層2への水素原子の出入り口が広く確保されることとなり、水素吸蔵層2の水素吸蔵・放出がスムーズに行われることとなる。

【0032】また、水素授受層3, 3は、水素原子の吸蔵・放出に応じて体積膨張・収縮するため、上下に水素授受層3, 3が積層された水素吸蔵層2もまたこれに伴って図1の矢印B, Bに示す方向に体積膨張・収縮する力を受けることとなるので、水素授受層3, 3の水素原子の吸蔵のときには、水素吸蔵層2の体積が膨張する力を受けて水素原子の吸蔵が促進される一方、水素授受層3, 3の水素原子の放出のときには、水素吸蔵層2の体積が収縮する力を受けて吸蔵していた水素原子の放出が促されることとなり、水素吸蔵層2の水素吸蔵・放出がスムーズに行われることとなる。

【0033】さらに、水素吸蔵層2は、ナノ構造化されて結晶領域の規則的な原子配列から非結晶領域のランダムな原子配列への変化が連続的なものとなっており、また、両領域間を相互に水素原子が拡散する際のエネルギー障壁が小さいと考えられることから、図1の矢印C, C, …で示すように水素原子の拡散経路が大きく確保されて水素原子が両領域をスムーズに行き来でき、そして、両領域の膨張・収縮により水素原子が弾力的な作用を受けることとなり、両領域において同時に水素吸蔵・放出がスムーズに行われることとなる。

【0034】次に、この水素吸蔵積層構造体の製造方法について説明する。

【0035】図2は、その製造に使用されるRF支援マグネトロンスパッタリング装置の構成を示す。

【0036】RF支援マグネトロンスパッタリング装置は、プレーナマグネトロンカソードの上方に誘導結合RFプラズマ放電用のコイルを設けた構成のものである。この装置によれば、低圧雰囲気でのスパッタリングが可能で、高密度及び高純度であり且つ平滑性に優れた

薄膜を作製が可能となる。また、基板とターゲットとの間の距離を長くとれることより、低プラズマダメージ化、耐熱温度の低い基板への成膜及び水素振動子式薄膜モニタでの膜厚制御が可能となる。さらに、多元同時スパッタが可能なことより、多成分膜組成の精密制御(化合物、合金)、積層周期の精密制御(多層膜、超格子)が可能となる。また、成膜の一様性に関しては、カソードよりも広いサイズで一様な成膜が可能となる。

【0037】そして、このRF支援マグネトロンスパッタリング装置を用い、Arガス雰囲気中でガラス、石英、Ni板等の基板上にPd、Mg、Pdの順にスパッタリングする。このとき、Mgのスパッタリングは、Arガス圧力を0.5~1.0Paとして行う。これによって、層厚方向に配向した柱幅50nm以下のナノ柱状結晶を含むナノ構造化されたMg層(水素吸蔵層)が形成されることとなる。

【0038】上記構成の水素吸蔵積層構造体1によれば、ナノ構造化されたMg単体から成る水素吸蔵層2が、水素ガスを原子状に解離させ得る触媒作用を発現し且つ解離した水素原子を内部拡散させて水素吸蔵層と水素原子を授受するPd単体から成る一対の水素授受層3, 3で挟まれるように積層されているので、高い水素吸蔵量を保持しつつも水素放出温度が低いものとなる。

【0039】しかも、水素吸蔵層2は、柱幅50nm以下のナノ柱状結晶2a, 2a, …のMgを含むものであり、また、水素授受層3, 3は、水素化物(PdH)を形成するPdで構成されていることから、水素原子を水素授受層3, 3内に拡散させる性能が高いものであるので、上記作用効果は極めて優れたものとなる。

【0040】なお、上記実施形態では、水素吸蔵積層構造体1を3層構造としたが、特にこれに限定されるものではなく、両最外層を水素授受層とし、水素授受層と水素吸蔵層とを交互に積層した5層構造体や7層構造体としてもよい。この場合、主として、両最外水素授受層から導入された水素ガスが水素原子に解離され、解離された水素原子が最外水素授受層内を拡散した後にその直下の水素吸蔵層に進入して拡散し、さらに水素原子が中間水素授受層に進入して拡散することにより、積層構造体全体に水素原子が速やかに拡散され、内部の水素吸蔵層に効率的に水素原子が取り込まれるものと推定される。また、水素吸蔵層よりも水素授受層の方が水素原子の拡散速度が速いことから、中間水素授受層は、水素原子を内部の水素吸蔵層まで浸透させるポンプ的な機能を果たしているものと考えられる。

【0041】また、上記実施形態では、水素吸蔵層2がナノ柱状結晶2a, 2a, …を含むものとしたが、特にこれに限定されるものではなく、ナノ結晶粒を含むものであってもよい。

【0042】また、上記実施形態では、水素吸蔵積層構造体1をRF支援マグネトロンスパッタリング法により

製造したが、特にこれに限定されるものではなく、圧延法などの粉末冶金にて製造してもよい。

#### 【0043】

##### 【実施例】（試験評価1）

＜試料作製＞RF支援マグネトロンスパッタリング法（以下「A法」と称する）及びRFを用いないマグネトロンスパッタリング法（以下「B法」と称する）のそれぞれの方法により、Mgのスパッタリング時のArガス圧を0.07Pa、0.7Pa及び7Paの3水準変量したPd/Mg2層積層構造体の試料をガラス基板上に作製した。Mgのスパッタリング条件は、DC0.05Aとし、A法による場合はRFパワーを200Wとした。また、Pdのスパッタリング条件は、Arガス圧 $7 \times 10^{-2}$ Pa及びDC0.1Aとし、A法による場合はRFパワーを50Wとした。

【0044】＜試験評価方法＞全6種の試料のそれぞれについて、成膜した試料を大気に曝すことなく真空中に保持したまま水素化チャンパーに移動させ、それを水素ガス圧0.1MPaで373Kの雰囲気下に24時間保持して水素化を行った。

【0045】次いで、試料を真空中に保持して4K/minの昇温速度で室温から573Kまで昇温し、熱的昇温脱離（TDS）分析によりガス放出プロファイル測定を行い、そのガス放出量のピークの温度を水素放出温度とした。

【0046】また、試料のそれぞれについて、X線回折実験及び電子顕微鏡観察により結晶構造を分析した。

【0047】＜試験評価結果＞図3は、Mgのスパッタリング時のArガス圧と水素放出温度との関係を示す。図4は、Pd/Mg2層積層構造体の構成を模式的に示したものであり、(a)はB法でArガス圧0.7Paとしたもの、(b)はA法でArガス圧0.07Paとしたもの、(c)はA法でArガス圧0.7Paとしたものである。

【0048】図3によれば、いずれのArガス圧の場合でも、B法により作製された試料よりもA法により作製された試料の方が水素放出温度が低いということが分かる。また、A法及びB法のいずれの方法によって作製された試料も、Arガス圧を0.7Paとした方が0.07Pa又は7Paとするよりも水素放出温度が低いということも分かる。

【0049】図4に示すように、いずれもMg層に膜厚方向に配向した柱状結晶が確認されたが、水素放出温度が低くなるほどその柱幅が小さくなっているのが分かる。結晶構造分析によれば、A法でArガス圧0.7Paとしたものでは、柱状結晶の柱幅が100nm以下であった。

【0050】以上より、Pd/Mg2層積層構造体においては、A法でスパッタリング時のArガス圧を0.5～1.0Paとすることにより、Mg層に柱幅の小さい

(100nm以下)ナノ柱状結晶構造が形成されると共にPd/Mg2層積層構造体の水素放出温度が低いものとなるということが確認された。

##### 【0051】（試験評価2）

＜試料作製＞A法及びB法のそれぞれの方法により、Mg層の厚さを100nm、200nm、400nm、600nm及び800nmの5水準変量したPd/Mg2層積層構造体の試料をガラス基板上に作製した。Mgのスパッタリング条件は、Arガス圧 $7 \times 10^{-1}$ Pa及びDC0.05Aとし、A法による場合はRFパワーを200Wとした。また、Pdのスパッタリング条件は、Arガス圧 $7 \times 10^{-2}$ Pa、DC0.1A及び膜厚50nmとし、A法による場合はRFパワーを50Wとした。

【0052】＜試験評価方法＞全10種のそれぞれの試料について、試験評価1と同様にして水素放出温度を求めると共に、熱的昇温脱離（TDS）分析時に併せて四重極質量分析を行い、放出された水素の質量を測定してそれをMg層の重量に対する百分率に換算したものを水素放出量とした。

【0053】＜試験評価結果＞図5は、Mg層の厚さと水素放出量との関係を示す。図6は、Mg層の厚さと水素放出温度との関係を示す。

【0054】図5によれば、A法及びB法のいずれの方法によって作製された試料も、Mg層の厚さが厚くなるに従って水素放出量が低下しているが、A法により作製されたものの方が厚さ400nm以上における低下傾向が小さいことが分かる。

【0055】図6によれば、A法及びB法のいずれの方法によって作製された試料も、Mg層の厚さが厚くなるに従って水素放出温度が低下しているのが分かる。

##### 【0056】（試験評価3）

＜試料作製＞A法により、Mg層の厚さを25nm、50nm、100nm、200nm、400nm、600nm、800nm及び1200nmの8水準変量したPd/Mg/Pd3層積層構造体の試料をガラス基板上に作製した。また、A法により、Mg層の厚さを1200nmとしたPd/Mg2層積層構造体の試料をも作製した。Mg及びPdのそれぞれのスパッタリング条件は、試験評価2と同一とした。

【0057】＜試験評価方法＞全9種のそれぞれの試料について、試験評価2と同一の方法で水素放出温度及び水素放出量を求めた。ここで、Mg層の厚さが400nm以上のPd/Mg/Pd3層積層構造体の試料では、水素化処理時にガラス基板から試料が剥離し、その剥離した試料単体で分析を行った。

【0058】また、試料のそれぞれについて、X線回折実験及び電子顕微鏡観察により結晶構造を分析した。

【0059】＜試験評価結果＞図7は、作製されたPd/Mg/Pd3層積層構造体の試料の一例を示す。図8は、水素化したPd/Mg/Pd3層積層構造体の熱的

昇温脱離 (TDS) 分析のプロファイル例を示す (イオン電流は水素放出量に対応する)。図9は、Mg層の厚さと水素放出量との関係を示す。図10は、Mg層の厚さと水素放出温度との関係を示す。なお、図9及び10のうち、Mg/Pd 2層積層構造体のデータでMg層の厚さが1200 nmのもの以外は、試験評価2でのデータを使用したものである。

【0060】Pd/Mg/Pd 3層積層構造体の試料は、図7に示すように、ガラス基板上にPd層、Mg層、Pd層が順に積層された構成となっており、Mg層は柱幅10~50 nmのナノ構造化した柱状結晶構造を持つことが結晶構造分析から分かった。試験評価1のPd/Mg 2層積層構造体 (柱幅100 nm以下) に比べてPd/Mg/Pd 3層積層構造体の方が結晶サイズが小さいのは、Mg層のスパッタリングの際の下地が前者はガラス基板であるのに対し後者はPd層であることから、その下地の表面性状及び熱伝導特性の相異が影響したものであると推定される。

【0061】図8によれば、Mg層の厚さが厚くなるほど、Mg層からの水素放出量がピークとなる温度、すなわち、水素放出温度が低温側にシフトしていることが分かる。また、Mg層の厚さが厚くなるほど、そのピーク値が増大していることから、Mg層に吸蔵されて放出された水素量が増大していることが分かる。

【0062】図9によれば、Mg層の厚さが800 nmまでの範囲において、Pd/Mg 2層積層構造体の場合、水素放出量が5.7質量%から2.6質量%にまで低下しているのに対し、Pd/Mg/Pd 3層積層構造体の場合、水素放出量が4.4~5.9質量%と、4質量%以上の水準を保っている。Pd/Mg 2層積層構造体では、Mg層の厚さが600 nm以上となるとMg層中心まで水素原子が浸透しないために水素の吸蔵が不完全となり、このことが、水素放出量の減少につながっているものと考えられる。Pd/Mg/Pd 3層積層構造体では、Pd層がMg層の上下両側にあることからMg層が厚くなってもMg層中心まで水素原子が速やかに浸透するものであると考えられる。但し、Pd/Mg/Pd 3層積層構造体においても、Mg層の厚さが1200 nmとなると水素放出量が低くなっており、これは、Mg層中心まで水素原子が浸透しないために水素の吸蔵が不完全となったためであると考えられる。

【0063】図10によれば、Pd/Mg/Pd 3層積層構造体及びPd/Mg 2層積層構造体ともに、Mg層の厚さが厚くなるに従って水素放出温度が低温化しており、また、Mg層の厚さが同一である場合には、前者の方が後者よりも水素放出温度が低いことも分かる。具体的には、後者では、Mg層の厚さが800 nm以上において水素放出温度が110℃程度まで低下しているのに対し、前者ではMg層の厚さが800 nm以上において90℃にまで低下している。また、試験評価1の結果を

も考慮すると、柱幅の小さいナノ構造化した柱状結晶構造ほど水素放出温度が低くなるということが予想される。

【0064】Pd/Mg/Pd 3層積層構造体では、Mg層の厚さが400 nm以上において水素化時に試料がガラス基板から剥離したが、このことにより、Pd層の水素ガスとの接触面積が大きく確保されることとなり、高い水素放出量の維持と水素放出温度の低温下につながったものと考えられる。つまり、基板はスパッタリング法等により積層構造体を作製する段階で必要なものであり、実際に水素吸蔵材として使用する際には基板は必要ではなく、むしろ、基板が無い方が水素吸蔵・放出特性が優れると考えられる (但し、2次電池の負極として使用する際には、Ni等の基板に積層構造を形成させれば、それをそのまま負極として使用することができ、製造プロセスを簡略化することができる)。

【0065】以上より、Pd/Mg/Pd 3層積層構造体は、Pd/Mg 2層積層構造体に比べ、高い水素放出量を維持しつつ水素放出温度を低下させる特性に優れ、特に、Mg層の厚さが厚い場合 (400~800 nm) それが顕著となるとということが確認された。

【0066】(試験評価4)

<試料作製>Mg層の厚さを200 nmに固定し、A法により、Pd/Mg/Pd 3層積層構造体 (Mg層の全体厚さ200 nm)、Pd/Mg/Pd/Mg/Pd 5層積層構造体 (Mg層の全体厚さ400 nm)、Pd/Mg/.../Pd 7層積層構造体 (Mg層の全体厚さ600 nm)、9層積層構造体 (Mg層の全体厚さ800 nm)、11層積層構造体 (Mg層の全体厚さ1000 nm) 及び13層積層構造体 (Mg層の全体厚さ1200 nm) の試料をガラス基板上にそれぞれ作製した。Mg及びPdのそれぞれのスパッタリング条件は、試験評価2と同一とした。

【0067】<試験評価方法>全6種のそれぞれの試料について、試験評価2と同一の方法で水素放出温度及び水素放出量を求めた。

【0068】<試験評価結果>図11は、Mg層の全体厚さと水素放出量との関係を示す。図12は、Mg層の全体厚さと水素放出温度との関係を示す。なお、図11及び12において、Pd/Mg/Pd 3層積層構造体のデータは、試験評価3でのデータを使用したものである。

【0069】図11によれば、Pd/Mg/Pd 3層構造体ではMg層の厚さが厚くなるに従って水素放出量が低下傾向を示しているのに対し、5層以上の多層積層構造体ではMg層の全体厚さが厚くなっても水素放出量の低下がなく、4.5~5.0質量%とほぼ一定値を示しているのが分かる。Pd/Mg/Pd 3層構造体では、Mg層が1層であるためにその層の厚さが厚くなると層の深い部分において未水素化の部分が残るために水素放

出量が低下するものであると考えられる。これに対し、5層以上の多層積層構造体では、主として、両最外Pd層から導入された水素ガスが水素原子に解離され、解離された水素原子が最外Pd層内を拡散した後にその直下のMg層に進入して拡散し、さらに水素原子が中間Pd層に進入して拡散することにより、積層構造体全体に水素原子が速やかに拡散され、内部のMg層に効率的に水素原子が取り込まれるものであると推定される。また、Mg層よりもPd層の方が水素原子の拡散速度が速いことから、中間Pd層は、水素原子を内部のMg層まで浸透させるポンプ的な機能を果たしているものであると考えられる。

【0070】図12によれば、多層積層構造体としても、Pd/Mg/Pd3層構造体と同様、Mg層の全体厚さが厚くなるに従って水素放出温度が低下する傾向が伺われるものの、Mg層の全体厚さ400nm以上において水素放出温度が約90℃という低い温度ではほぼ一定となっているのが分かる。

【0071】（試験評価5）  
＜試料作製＞A法により、Mg層の厚さが200nmのPd/Mg/Pd3層積層構造体の試料を石英基板上に作製した。Mg及びPdのそれぞれのスパッタリング条件は、試験評価2と同一とした。但し、Pd層の厚さは5nmとした。

【0072】＜試験評価方法＞作製した試料を大気に曝すことなく真空中に保持したまま水素化チャンバーに移動させ、それを水素ガス圧0.1MPaで373Kの雰囲気下に24時間保持して水素化を行った。

【0073】次いで、試料の光透過率を計測した。

【0074】＜試験評価結果＞図13は、光波長と光透過率との関係を示す。

【0075】同図によれば、Pd/Mg/Pd3層構造体は205nmに吸収端を有し、光波長約400nmまでは波長が長くなるに従って光透過率が高くなっており、光波長400nm以上の可視領域では光透過率が25～32%で推移しているのが分かる。すなわち、これ

は、Mg層に水素が吸蔵されたPd/Mg/Pd3層構造体が無色透明であることを意味するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態に係る水素吸蔵積層構造体の構造を示す模式図である。

【図2】RF支援マグネトロンスパッタリング装置の構成図である。

【図3】Mgのスパッタリング時のArガス圧と水素放出温度との関係を示すグラフ図である。

【図4】Pd/Mg2層積層構造体の構成を示す模式図である。

【図5】試験評価2におけるMg層の厚さと水素放出量との関係を示すグラフ図である。

【図6】試験評価2におけるMg層の厚さと水素放出温度との関係を示すグラフ図である。

【図7】Pd/Mg/Pd3層積層構造体の構成を示す模式図である。

【図8】水素化したPd/Mg/Pd3層積層構造体の熱的昇温脱離（TDS）分析のプロファイル例を示すグラフ図である。

【図9】試験評価3におけるMg層の厚さと水素放出量との関係を示すグラフ図である。

【図10】試験評価3におけるMg層の厚さと水素放出温度との関係を示すグラフ図である。

【図11】試験評価4におけるMg層の全体厚さと水素放出量との関係を示すグラフ図である。

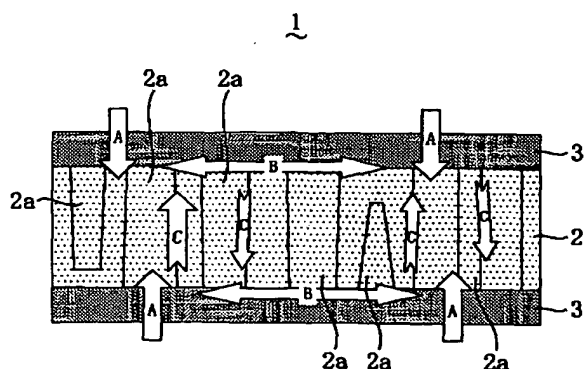
【図12】試験評価4におけるMg層の全体厚さと水素放出温度との関係を示すグラフ図である。

【図13】Pd/Mg/Pd3層積層構造体の光波長と光透過率との関係を示すグラフ図である。

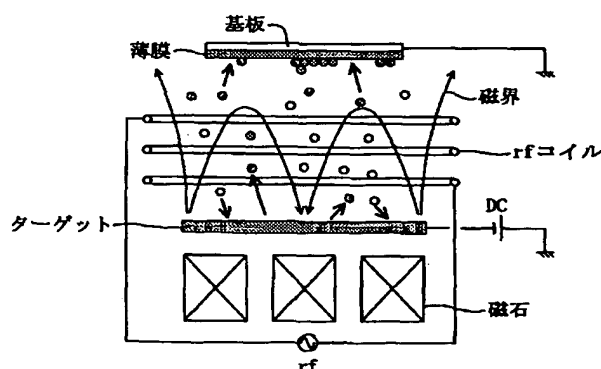
【符号の説明】

- 1 水素吸蔵積層構造体
- 2 水素吸蔵層
- 2a ナノ柱状結晶
- 3 水素授受層

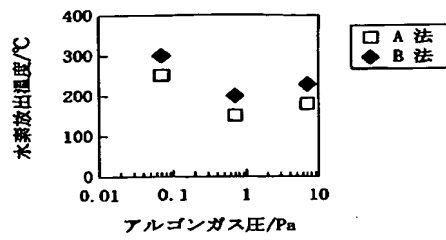
【図1】



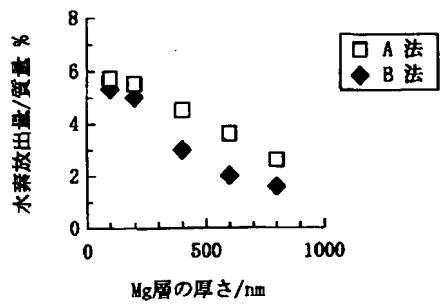
【図2】



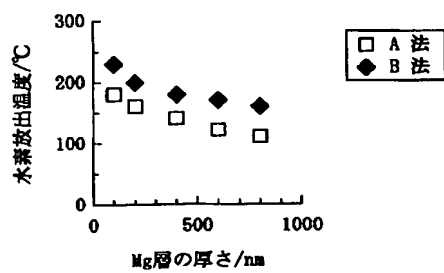
【図3】



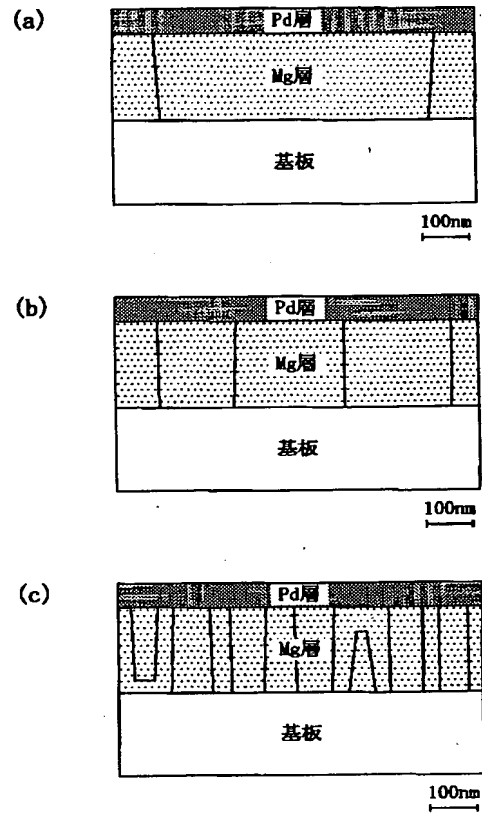
【図5】



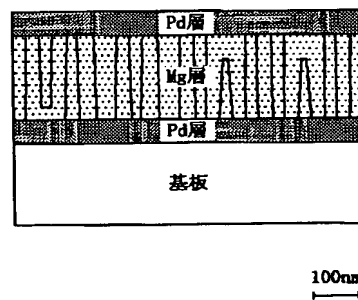
【図6】



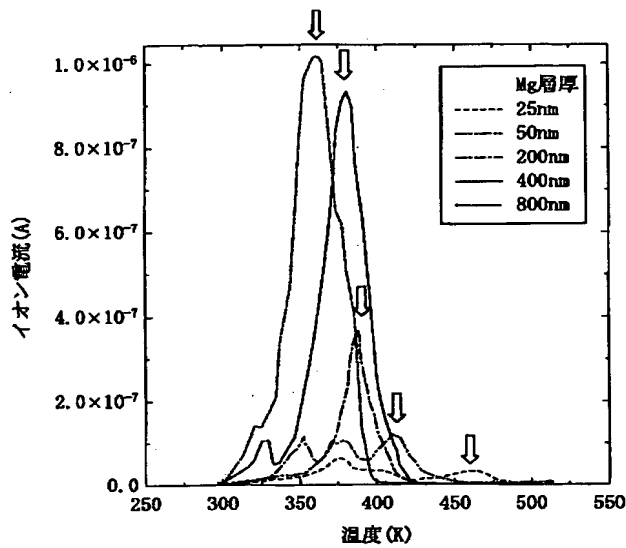
【図4】



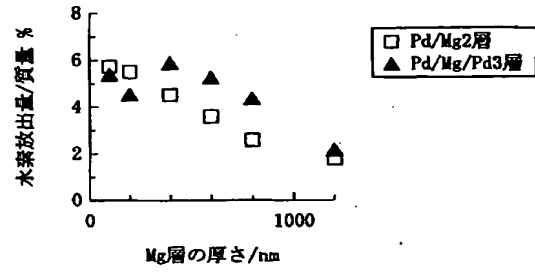
【図7】



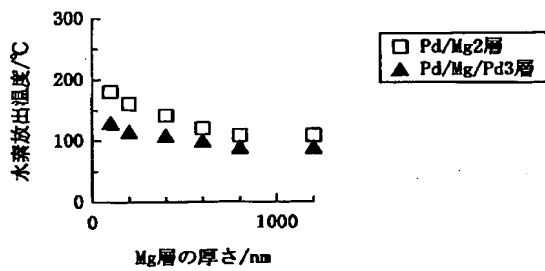
【図8】



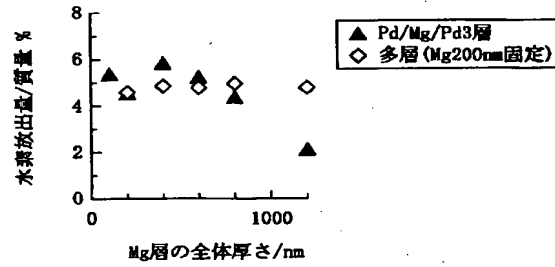
【図9】



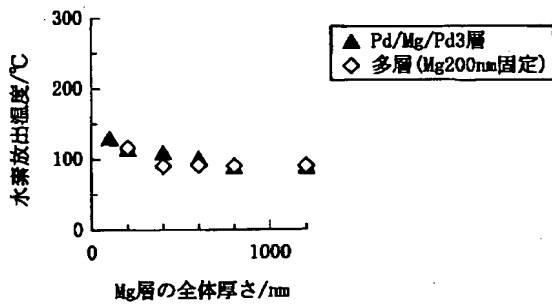
【図10】



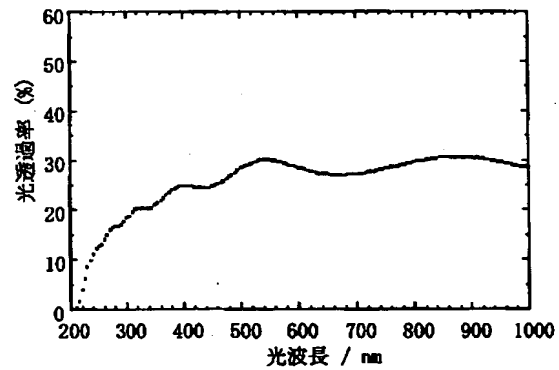
【図11】



【図12】



【図13】



## フロントページの続き

- (72)発明者 藤井 博信  
広島県東広島市鏡山1-7-1 広島大学  
総合科学部 物質科学講座内
- (72)発明者 折茂 慎一  
広島県東広島市鏡山1-7-1 広島大学  
総合科学部 物質科学講座内
- (72)発明者 樋口 浩一  
広島県呉市阿賀南2-10-1 広島県立西  
部工業技術センター 資源環境技術部内
- (72)発明者 間山 清和  
広島県呉市阿賀南2-10-1 広島県立西  
部工業技術センター 応用加工技術部内
- (72)発明者 梶岡 秀  
広島県呉市阿賀南2-10-1 広島県立西  
部工業技術センター 材料技術部内
- (72)発明者 本多 正英  
広島県呉市阿賀南2-10-1 広島県立西  
部工業技術センター 資源環境技術部内
- (72)発明者 山本 研一  
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
株式会社内

- (72)発明者 高藤 勝  
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
株式会社内
- (72)発明者 住田 弘祐  
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
株式会社内
- (72)発明者 谷岡 真一  
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
株式会社内
- Fターム(参考) 4F100 AB09A AB24B AB24C AB31A  
AR00B AR00C BA03 BA06  
BA07 BA10B BA10C JA11A  
JD14A JD16 JD20B JD20C  
JL08B JL08C JM02A JN01  
YY00A  
4G040 AA33 AA34 AA36 AA46  
4G140 AA33 AA34 AA36 AA46  
4K029 AA09 BA02 BA21 BB02 BB08  
CA05 DC03 DC04 DC39 EA03  
5H050 CB16